Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

OSKAR MÜLLER

aus St. Peter (Deutschland)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie.

1935

Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen.

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

OSKAR MÜLLER
aus St. Peter (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie.
1935

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 28. Mai 1935.

Prof. Dr. *A. Portmann*
Dekan.

Herrn *Oskar Müller* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 28. Mai 1935 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen

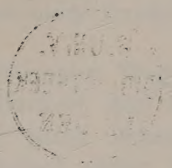
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (Anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVIII, 1935
Fasciculus Quartus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT



100. Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen VI. Mesitylen[1])

1. Einleitung.

H. D. Law und *F. Mollwo Perkin*[2]) haben als Erste die elektrochemische Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe in Angriff genommen mit dem Ziele der Darstellung von Aldehyden durch Oxydation der Methylseitenketten. Die spätere Bearbeitung[3]) hat gezeigt, dass die Oxydation im Kern eine ebenso bedeutende Rolle spielt wie die Oxydation in der Seitenkette, und dass sie zu einer grossen Mannigfaltigkeit von Stoffen führt. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die älteren Untersuchungen wieder aufzunehmen unter Berücksichtigung sämtlicher Produkte, um ein vollständiges und klares Bild vom Verhalten der Benzolhomologen an der Anode zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit ist dem Mesitylen gewidmet, durch dessen elektrochemische Oxydation *Law* und *Perkin* nur Mesitylen-aldehyd gewannen.

Eine bekannte Schwierigkeit der elektrochemischen Oxydation mancher organischer Verbindungen beruht in der Unlöslichkeit des Ausgangsmaterials in den für die Elektrolyse unentbehrlichen anorganischen Elektrolyten. Man überwindet sie bis zu einem gewissen Grad durch lebhaftes Rühren; ein anderes Verfahren, Zusatz organischer Lösungsmittel wie z. B. Aceton ist nicht einwandfrei, weil Aceton selbst ebenfalls oxydiert wird; es wirkt dann als Depolarisator und beeinflusst den Verlauf der Oxydation.

Ralph Mc Kee und *C. J. Brockmann*[4]) haben gefunden, dass gesättigte Lösungen von Alkalisalzen aromatischer Sulfosäuren, z. B. Cymol-sulfosäure, ein grosses Lösungsvermögen für Nitrobenzol oder für Toluol aufweisen, und dass mit ihrer Hilfe elektrochemische Reaktionen in homogener Lösung durchführbar sind, *R. Mc Kee* und *J. R. Heard*[5]) haben dies für die elektrochemische Oxydation von Toluol und verschiedenen anderen Stoffen bewiesen.

Wir schlugen nun einen neuen Weg ein, indem wir mit einem Netzmittel die Emulgierbarkeit des Mesitylens erhöhten. Denselben Gedanken hat zwar auch schon *R. W. Mitchell*[6]) gehabt, aber seine Versuche mit Toluol unter Verwendung von Natriumoleat und ähnlichen Stoffen zeigten keine Wirkung der Emulgatoren. Wir werden im Folgenden beweisen, dass die Anwendung moderner

[1]) I, Helv. **8**, 74 (1925); II, Helv. **8**, 285 (1925); III, Helv. **9**, 1097 (1926); IV, Helv. **10**, 40 (1927); V, Helv. **10**, 45 (1927).

[2]) Faraday **1**, 31 (1904).

[3]) *Fr. Fichter*, J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 325 (1929).

[4]) Tr. Electrochem. Soc. **62**, 203 (1933).

[5]) Tr. Electrochem. Soc. **65**, 301 (1934).

[6]) Tr. Am. Electrochem. Soc. **56**, 501 (1929).

Netzmittel, wie Nekal, im Stande ist, die Ausbeuten bei der elektrochemischen Oxydation des Mesitylens wesentlich zu steigern.

2. Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen an Bleidioxydanoden ohne Netzmittel.

Ein Bleitopf von 800 cm^3 Gesamtinhalt, mit einer benetzten inneren Oberfläche von 350 cm^2 bei 600 cm^3 Füllung, ist mit einem Hartbleideckel verschlossen, der gegen den Topf durch eine Glimmerscheibe isoliert ist. Zur Dichtung dienen Ringe aus Holzblättern, wie sie zur Trennung der Bleiplatten von Akkumulatoren Verwendung finden[1]). Der Topf bildet die Anode und wird vor jedem Versuch elektrolytisch unter Verwendung verdünnter Schwefelsäure voroxydiert. Der Deckel trägt die Zinnkathode, die als Rührer ausgebildet ist; der Stiel des Rührers bewegt sich in einer gut passenden Messingröhre. Die trotzdem möglichen Verluste an Kohlenwasserstoffdämpfen verhindert ein oberhalb des Lagers befindlicher, aus eisernen Röhren gebauter Quecksilberverschluss. Der Rührerstiel trägt weiter oben die Riemenscheibe und ein Quecksilbernäpfchen als Kontakt. Im Deckel befindet sich noch eine Einfüllöffnung und ein aus Hartblei angefertigter Vorstoss, der zum Kühler führt. Der ganze Topf kann in einem Wasserbad gekühlt oder erwärmt werden.

Das Mesitylen (60 g) wurde in 0,5-n. Schwefelsäure (540 cm^3) bei 95° emulgiert und kräftig gerührt. Nach beendigter Elektrolyse mit einer anodischen Stromdichte von 0,008 Amp./cm^2 und unter Anwendung von 8 Faraday auf 1 Mol Mesitylen wurde die gelbbraune Ölschicht abgehoben und ihr mit Natriumbisulfitlösung der Mesitylen-aldehyd (I) entzogen. Bei der Destillation des übrig gebliebenen Mesitylens im Vakuum blieb ein harzartiger Rückstand, aus dem nach Zusatz von Alkali mit Wasserdampf noch etwas gelbes Öl erhalten wurde.

Der wässrige Elektrolyt wurde mit Äther extrahiert, wodurch Ameisensäure[2]), Essigsäure[3]), ein Chinon (einstweilen nicht näher charakterisiert) und Uvitinsäure (III) vom Smp. 290° gewonnen wurden. Während der Oxydation entwich Kohlendioxyd.

Die Ausbeuten bei dieser ersten Versuchsanordnung waren sehr niedrig. 50 g Mesitylen blieben unverändert; der Ätherextrakt wog 0,95 g, und vom Mesitylen-aldehyd, in Form des Semicarbazons gewogen, wurden nur 0,028 g erhalten. Das Semicarbazon schmilzt bei 201°[4]).

4,425 mg Subst. gaben 0,8600 cm^3 N_2 (14°, 708 mm)

$C_{10}H_{12}ON_3$ Ber. N 21,99 Gef. N 21,54%

Auf Grund derartiger, wegen der Schwerlöslichkeit des Mesitylens recht unvollkommener Versuche lässt sich folgendes vorläufige Oxydationsschema aufstellen, in welchem das Chinon noch nicht untergebracht ist:

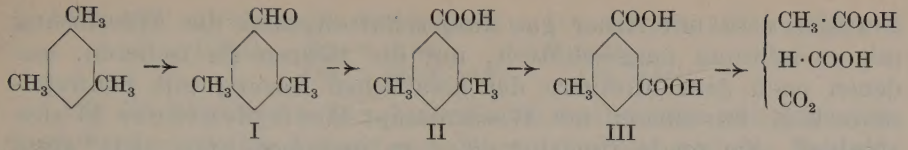
---

[1]) Gummi oder gummihaltige Materialien werden vom Mesitylen aufgelöst oder ausgelaugt.

[2]) Nachgewiesen durch Reduktion zu Formaldehyd, vgl. *Rosenthaler*, Nachw. org. Verbgn. (1914), S. 279, 281.

[3]) Nachgewiesen durch Blaufärbung ihres basischen Lanthansalzes mit Jod, *D. Krüger* und *E. Tschirch*, B. **62**, 2776 (1929).

[4]) *H. D. Law, F. M. Perkin*, loc. cit.



3. Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen an der Bleidioxydanode bei Gegenwart von Nekal B. X.

Zunächst prüften wir, inwiefern das Nekal B. X., eine Isopropyl-naphtalin-sulfosäure, selbst der elektrochemischen Oxydation standhält. Das Netzmittel entfaltet seine Wirksamkeit nur in der Kälte und behält sie auch bei Stromdurchgang lange bei, und es wird zu flüchtigen Säuren oxydiert, die bei unserer Aufarbeitung nicht stören, weil die Natur der aus Mesitylen entstehenden Fettsäuren im Abschnitt 2 bereits festgestellt ist. Das Arbeiten in der Kälte verringert die Verluste an Mesitylen durch Verdampfung.

Schon die ersten Versuche mit Netzmitteln[1]) zeigten, dass durch die Verkleinerung der Tröpfchen eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute erzielt wird. In einem Parallelversuch zum obigen wurden von 60 g Mesitylen 24 g angegriffen und lieferten 2,88 g Ätherextrakt und 0,35 g Mesitylen-aldehyd, trotzdem nur 4 Faraday auf 1 Mol Mesitylen angewandt wurden.

Es wurden nun Elektrolysen angesetzt mit 120 g Mesitylen (1 Mol) und 450 cm^3 0,5-n. Schwefelsäure, bei einer Stromstärke von 5,6 Amp. entsprechend einer anodischen Stromdichte von 0,016 Amp./cm^2, und unter Durchsenden von 8 Faraday, wobei von aussen mit Wasser gekühlt wurde. Das Nekal B. X. wurde als 5-proz. Lösung verwendet, von der am Anfang 24 cm^3 und nach Ablauf von 13 Stunden weitere 12 cm^3 zugesetzt wurden, im ganzen also 1,8 g. Die Harzbildung ist unter diesen Umständen gering und der Überschuss von Mesitylen, von dem nicht einmal die Hälfte oxydiert wurde, schützte die empfindlicheren Oxydationsprodukte vor Zerstörung.

Dem abgehobenen Mesitylen wurde zuerst mit Natriumbisulfitlösung der Aldehyd entzogen, der durch Sodazusatz wieder freigemacht und mit Wasserdampf übergetrieben wurde; aus dem Destillat wurde er mit Äther extrahiert und nach dem vorsichtigen Abdestillieren des letzteren mit Semicarbazid-chlorhydrat in das Semicarbazon verwandelt.

Wir haben später festgestellt, dass durch das Ausschütteln mit Natriumbisulfitlösung nur schwer die Gesamtmenge des Aldehyds aus dem Mesitylen herausgeholt wird; der Rest kann durch fraktionierte Destillation gewonnen werden.

Die vom Aldehyd befreite Mesitylenschicht wird mit dem Ätherextrakt aus der wässrigen Schicht (s. u.) vereinigt und beide zusammen der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das

[1]) Wir verwandten zuerst den Emulgator Nr. 6234, der uns von der *I. G. Farbenfabriken A. G.* in Frankfurt a. M. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde; später arbeiteten wir mit Nekal B. X.

Destillat wird mit Äther gut ausgeschüttelt, und die Ätherlösung mit Sodalösung ausgeschüttelt, um die Säuren zu isolieren, aus denen nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure beim Destillieren mit Wasserdampf Mesitylensäure II sich abschied. Sie zeigte zunächst einen zu niedrigen Smp. (164° statt 170°[1])) und gab bei der Elementaranalyse zu niedrige Kohlenstoffwerte. Denn sie enthielt als schwer abtrennbare Beimengung o-Oxymesitylensäure V, was durch die tiefblaue Farbreaktion mit Eisen(III)chlorid erkannt wurde. Oftmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem die Oxysäure etwas leichter löslich ist, lieferte schliesslich reine Mesitylensäure vom Smp. 168°, die mit Eisen(III)chlorid keine Färbung mehr zeigte.

4,775; 4,855 mg Subst. gaben 12,690; 12,895 mg CO_2 und 2,890; 2,930 mg H_2O

$C_9H_{10}O_2$ Ber. C 71,96 H 6,72%
Gef. „ 72,48; 72,44 „ 6,77; 6,75%

Ein anderer Teil des Säuregemisches wurde viele Male aus Xylol umkrystallisiert, wodurch die o-Oxymesitylensäure mit dem Smp. 178°[2]) rein erhalten wurde.

4,885; 4,180 mg Subst. gaben 11,720; 10,045 mg CO_2 und 2,755; 2,335 mg H_2O

$C_9H_{10}O_3$ Ber. C 65,03 H 6,06%
Gef. „ 65,43; 65,54 „ 6,31; 6,25%

Die wässrige Schicht des Elektrolyten wird zunächst mit Schwefeldioxyd behandelt, um das vorhandene Chinon zum entsprechenden Hydrochinon zu reduzieren, dann mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt samt dem von Aldehyd und Säuren befreiten Mesitylen (s. o.) der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Destillat stecken Mesitylen und die verschiedenen flüchtigen Säuren, sowie Mesitol IV. Der aus dem Destillat gewonnene Ätherextrakt wird mit Natriumcarbonatlösung (s. o.) behandelt, um die Säuren zu entfernen, und dann mit Natronlauge geschüttelt. So wird das Mesitol gefasst, das bei 215° siedete und zu farblosen Krystallen vom Smp. 68°[3]) erstarrte.

4,010; 4,400 mg Subst. gaben 11,715; 12,835 mg CO_2 und 3,225; 3,555 mg H_2O

$C_9H_{12}O$ Ber. C 79,36 H 8,89%
Gef. „ 79,68; 79,56 „ 8,99; 9,04%

Nach dem Verjagen der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wird die wässrige, das Dimethyl-hydrochinon enthaltende Lösung mit Eisen(III)chlorid versetzt und sofort von neuem mit Wasserdampf destilliert. Im Rückstand finden sich Uvitinsäure (III) und viel Harze, im gelb gefärbten Destillat das 2,6-Dimethyl-benzochinon VII. Die Uvitinsäure zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Sublimieren den Smp. 290°.

[1]) *Ciamician* und *Silber*, B. **46**, 418 (1913).
[2]) *O. Jacobsen*, A. **195**, 276 (1897), Smp. 179°.
[3]) *O. Jacobsen*, A. **195**, 269 (1879).

4,575; 4,780 mg Subst. gaben 10,015; 10,495 mg CO_2 und 1,955; 2,075 mg H_2O

$C_9H_8O_4$	Ber. C 59,98	H 4,48%
	Gef. „ 59,70; 59,87	„ 4,78; 4,85%

Die 2,6-Dimethyl-benzo-chinonlösung wird wieder mit Schwefeldioxyd reduziert, die Lösung mit Äther extrahiert und das Produkt aus Wasser umkrystallisiert; so erhält man reines 2,6-Dimethylhydrochinon VI vom Smp. 150°[1]).

Vom 2,6-Dimethyl-benzo-chinon entsteht bei der Elektrolyse von Mesitylen stets nur wenig. Um einen der hiehergehörigen Körper in zur Analyse genügender Menge zu erhalten, gingen wir von der Annahme aus, das 2,6-Dimethyl-benzo-chinon entstehe aus dem Mesitylen auf dem Wege über das Mesitol, und setzten darum Elektrolysen an, bei denen ein Gemisch[2]) von 8 g Mesitol mit 24 g Mesitylen in 550 cm³ 0,5-n. Schwefelsäure und 12 cm³ einer 5-proz. wässrigen Lösung von Nekal B. X. in der Kälte mit 8 Faraday auf 1 Mol Mesitol oxydiert wurde. So entstand 1 g 2,6-Dimethyl-benzo-chinon vom Smp. 72°[3]), das wie oben in das 2,6-Dimethyl-hydrochinon verwandelt wurde; Smp. 150°.

4,075; 4,610 mg Subst. gaben 10,465; 11,825 mg CO_2 und 2,655; 3,010 mg H_2O

$C_8H_{10}O_2$	Ber. C 69,53	H 7,30%
	Gef. „ 70,04; 69,96	„ 7,29; 7,30%

Diacetat. Durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat gewonnen; rein weisse Kryställchen aus Benzin (vom Sdp. 70°); Smp. 97°.

4,890; 4,040 mg Subst. gaben 11,715; 9,690 mg CO_2 und 2,970; 2,450 mg H_2O

$C_{12}H_{14}O_4$	Ber. C 64,83	H 6,35%
	Gef. „ 65,34; 65,41	„ 6,79; 6,78%

Die Ausbeuten eines derartigen Oxydationsversuchs sind etwa folgende:

Mesitylen angewandt 120 g (1 Mol); Strommenge 8 Faraday; anodische Stromdichte 0,016 Amp./cm². Mesitylen zurückgewonnen 95 g, verbraucht 25 g. Erhalten: Mesitylenaldehyd 0,05 g (0,2%); Mesitylensäure + o-Oxymesitylensäure 0,75 g (3%); Uvitinsäure 0,25 g (1%); Mesitol 0,18 g (0,7%); Dimethyl-hydrochinon 0,16 g (0,64%). In Klammern steht jeweils die Ausbeute, bezogen auf das verbrauchte Mesitylen. Die nicht näher charakterisierbaren „Harze" sind nicht berücksichtigt.

4. Aufklärung des Verlaufs der elektrochemischen Oxydation des Mesitylens.

Die Versuche mit Nekal B. X. haben das erste vorläufige Oxydationsschema (Schluss von Abschnitt 2) wesentlich vervollständigt durch den Nachweis, dass neben der von *H. D. Law* und *F. M. Perkin* allein untersuchten Oxydation an der Seitenkette ein bedeutender Angriff im Kern stattfindet. Den Weg zur Bildung der verschiedenen

[1]) *E. Bamberger, O. Rising*, A. **316**, 302 (1901).

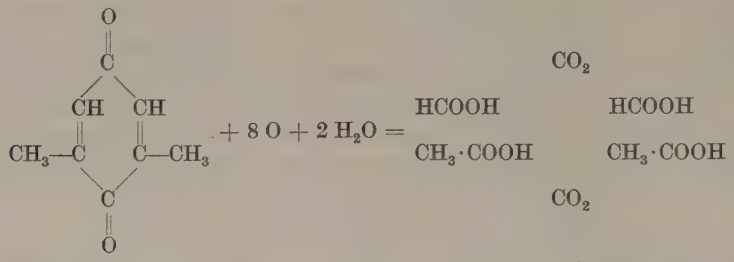
[2]) So kann das in Wasser schwer lösliche, bei Zimmertemperatur feste Mesitol fein verteilt und der elektrochemischen Oxydation zugänglich gemacht werden.

[3]) *E. Noelting, S. Forel*, B. **18**, 2679 (1885), Smp. 73°.

Produkte suchten wir nun durch Oxydationsversuche mit den Zwischenstufen zu ermitteln. Hieher gehört die oben geschilderte Oxydation einer Lösung von Mesitol in Mesitylen, die zum 2,6-Dimethyl-benzo-chinon führte.

a) Oxydation von 2,6-Dimethyl-benzo-chinon an der Bleidioxydanode.

Sie ergibt eine völlige Aufspaltung zu Kohlendioxyd, Ameisensäure und Essigsäure, im Sinne des Schemas

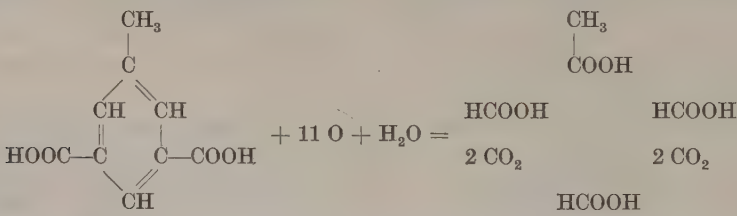


Die drei Säuren sollten im Gewichtsverhältnis 1 T. CO_2 : 1,04 T. HCOOH : 1,36 T. $CH_3 \cdot COOH$ entstehen; gefunden wurden aus 1,08 g[1]) 2,6-Dimethyl-benzo-chinon 0,35 g CO_2, 0,4416 HCOOH und 0,5278 $CH_3 \cdot COOH$, oder also das Verhältnis 1 : 1,25 : 1,51.

Dies ist der eine Weg, auf dem das Ausgangsmaterial dem völligen Abbau anheimfällt.

b) Oxydation von Uvitinsäure an der Bleidioxydanode.

Sie wurde wegen der geringen Löslichkeit der Uvitinsäure bei 95° durchgeführt, und ergab dieselben Spaltprodukte Kohlendioxyd, Ameisensäure und Essigsäure. Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$ liess sich nicht nachweisen. Die Oxydation verläuft nach dem Schema



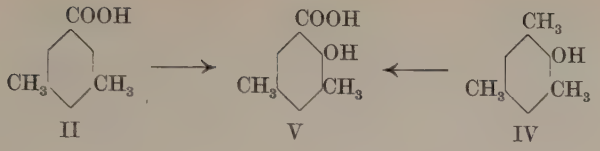
Die drei Säuren sollten im Gewichtsverhältnis 1 T. $CH_3 \cdot COOH$: 2,3 T. HCOOH : 2,9 T. CO_2 stehen; gefunden wurden 0,1752 g $CH_3 \cdot COOH$, 0,4783 g HCOOH und 0,5830 g CO_2 oder das Gewichtsverhältnis 1 : 2,78 : 3,32.

Der zweite damit gekennzeichnete Abbauweg wird langsam durchschritten; dies ersieht man einerseits aus den kleineren Ausbeuten an Mesitol und 2,6-Dimethyl-benzochinon bei der Oxydation des Mesitylens, und andrerseits aus dem grossen Rest von Uvitinsäure, der bei der elektrochemischen Oxydation dieser Säure unverändert bleibt (z. B. 3,5 von 4,0 g angewandter Säure).

c) Oxydation von Mesitylensäure und von Mesitol an der Bleidioxydanode.

Für die Bildung der o-Oxymesitylensäure V sind zwei Wege denkbar; sie könnte entweder aus Mesitylensäure II durch Kernhydroxylierung, oder aus Mesitol IV durch Seitenkettenoxydation entstanden sein.

[1]) Angewandt 1,36, zurückgewonnen 0,28 g.



II V IV

Das Experiment hat zugunsten des zweiten Weges entschieden.

Mesitylensäure ergab bei der elektrochemischen Oxydation etwas Uvitinsäure (0,3 g aus 2,89 g oxydierter Mesitylensäure) und die Abbauprodukte Essigsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd. Mesitol aber lieferte neben den oben erwähnten 2,6-Dimethylchinon eine kleine Menge (0,05 g aus 8 g Mesitol) o-Oxymesitylensäure, die durch den Smp. 178° und die Blaufärbung mit Eisen(III)chlorid nachgewiesen wurde.

d) Oxydation von Mesitylen an der Bleidioxydanode bei Gegenwart von Nekal B. X. unter Anwendung eines Diaphragmas.

Die Kathode wirkt auf einzelne Oxydationsprodukte ein und verwandelt sie weiter; so kann der an der Anode entstandene Mesitylenaldehyd wieder verschwinden durch Reduktion zu einem Tetramethyl-hydrobenzoin[1]) oder zu Mesitylalkohol. Allerdings haben wir keinen dieser Körper bei der Elektro-oxydation des Mesitylens nachweisen können, allein die höher siedenden Anteile des zurückgewonnenen Mesitylens (in ihnen steckt unter anderem Mesitylen-aldehyd, s. o.) sowohl als auch die sogenannten Harze könnten solche Reduktionsprodukte enthalten.

In der Tat ergaben Versuche der elektrochemischen Oxydation, unter sonst denselben Bedingungen wie bisher, wobei aber die Kathode in eine Tonzelle eingeschlossen war, eine höhere Ausbeute von Mesitylen-aldehyd. Angewandt 120 g Mesitylen (1 Mol), Strommenge 8 Faraday, Stromdichte 0,016 Amp./cm²; zurückgewonnen Mesitylen 90 g, verbraucht 30 g. Erhalten 3,9 g Mesitylen-aldehyd (13 %); 0,24 g Mesitylensäure + o-Oxymesitylensäure (0,8 %); 0,1 g Mesitol (0,33 %); 0,01 g Dimethyl-benzo-chinon (0,03 %); 0,1 g Uvitinsäure (0,33 %). Im Vergleich mit dem Versuch am Ende des 3. Abschnitts stellen wir eine erhebliche Verbesserung der Ausbeute an Mesitylen-aldehyd fest, während die Ausbeute an allen anderen Produkten vermindert ist, infolge der ungeschwächten Oxydationswirkung der Anode, wodurch mehr Mesitylen gänzlich abgebaut wurde.

e) Oxydation von Mesitylen an der Platinanode in verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Nekal B. X. unter Anwendung eines Diaphragmas.

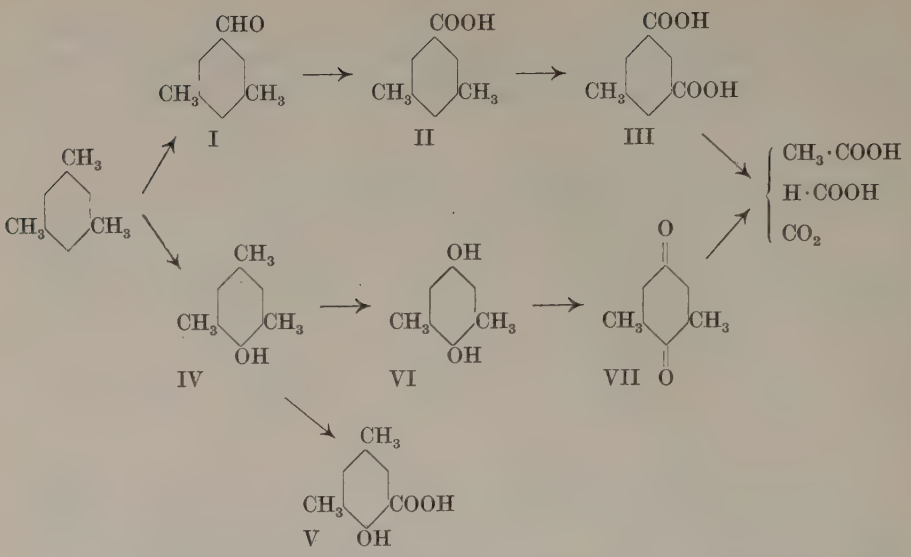
Qualitativ ergibt sich bei ähnlichen Strom- und Temperaturverhältnissen dasselbe Bild wie bei der Oxydation an der Bleidioxydanode, aber quantitativ fallen alle Ausbeuten stark ab, indem der Abbau noch stärker hervortritt.

f) Schema des Verlaufs der elektrochemischen Oxydation von Mesitylen.

Sie verläuft, wie aus den mitgeteilten Beobachtungen hervorgeht, auf zwei sozusagen parallelen Bahnen, die als Kernoxydation und als Seitenkettenoxydation zu bezeichnen sind, und die am Schluss in dasselbe Endziel, Abbau zu Kohlendioxyd, Ameisensäure und Essigsäure einmünden:

---

[1]) Vgl. *H. D. Law*, Soc. **91**, 75 (1907), Elektroreduktion des isomeren 2,4-Dimethylbenzaldehyds.



Das weitere Schicksal der o-Oxymesitylensäure haben wir nicht verfolgt, aber es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch sie dem Abbau anheimfällt.

5. Weitere mit der elektrochemischen Oxydation des Mesitylens zusammenhängende Versuche.

g) Elektrochemische Oxydation von Mesitylen in einer gesättigten Lösung von mesitylensulfosaurem Kalium.

In Anlehnung an die Versuche von *R. Mc Kee* und *J. R. Heard jr.*[1]) elektrolysierten wir eine Mischung von Mesitylen mit einer gesättigten Lösung von mesitylensulfosaurem Kalium; das letztere selbst wird an der Anode nur wenig angegriffen, wie wir durch Vorversuche feststellten. Im Gegensatz zu dem Verhalten der von *Mc Kee* und *Read* verwendeten sulfosauren Salze (Benzolsulfonat, Xylolsulfonat, Cymolsulfonat), besitzt eine Lösung des relativ schwer löslichen mesitylensulfosauren Kalium nur ein geringes Lösungsvermögen für Mesitylen. Durch lebhaftes Rühren kann man immerhin eine leidlich gute Emulsion erzeugen.

Die Ergebnisse eines Versuchs mit 120 g Mesitylen in einer Lösung von 70 g mesitylensulfosaurem Kalium $C_9H_{11}O_3K + 2\ H_2O$ in 450 cm³ Wasser gab mit einer anodischen Stromdichte von 0,016 Amp./cm² und einer Strommenge von 8 Faraday: Mesitylen zurück 105 g, Mesitylen verbraucht 15 g; 0,1 g Mesitylenaldehyd (0,66%); 0,13 g Mesitylensäure und o-Oxymesitylensäure (0,86%); 0,21 g Mesitol (1,4%); 0,1 g Dimethylhydrochinon (0,66%); 0,1 g Uvitinsäure (0,66%). Der Vergleich mit dem Versuch am Ende des 3. Abschnittes ergibt eine bedeutend schlechtere Gesamtausbeute (kaum halb so viel), während die relativen Ausbeutezahlen sich hier zugunsten von Mesitol etwas gehoben haben. Bei dreimal längerer Elektrolyse wurde mehr Mesitylenaldehyd erhalten, 0,7 g = 2,3% des verbrauchten Mesitylens.

[1]) Tr. Electrochem. Soc. **65**, 301 (1934).

h) Elektrochemische Oxydation von Mesitylen an der Platinanode in einer Mischung von Salpetersäure und Eisessig.

Charles A. Mann und *Paul M. Paulsen*[1]) erhielten aus Toluol die beste Ausbeute (18—19%) an Benzaldehyd, wenn es in einer Mischung von 400—500 cm³ 20-proz. Salpetersäure und 50 cm³ Eisessig an der Platinanode elektrooxydiert wurde. Dieses Verfahren, auf Mesitylen übertragen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, indem eine bald sich bildende festhaftende Haut von Harz an der Anode den Stromdurchgang zeitweilig verhinderte. Unter Anwendung von 120 g Mesitylen, 600 cm³ 20-proz. Salpetersäure, 50 cm³ Eisessig und 48 cm³ 5-proz. Nekal B. X.-lösung (in zwei Anteilen zugesetzt), einer Stromdichte von 0,02 Amp./cm² und einer Strommenge von 4 Faraday wurden erhalten: Mesitylen zurück 90 g, verbraucht 30 g; 0,9 g Mesitylen-aldehyd (3%); 2,0 g Mesitylensäure (6,6%); 0,26 g Mesitol (0,9%), 5 g Harze (16,6%). Uvitinsäure, o-Oxymesitylensäure oder Dimethyl-benzo-chinon waren nicht vorhanden.

Die Ausbeuteverbesserung betrifft also viel mehr die Mesitylensäure als den Mesitylen-aldehyd; aber da sind wohl chemische Einflüsse mit im Spiel, denn Mesitylen wird durch Salpetersäure nach *R. Fittig*[2]) zu Mesitylensäure oxydiert.

i) Elektrochemische Oxydation von Toluol in wässrig-schwefelsaurer Emulsion mit Nekal B.X. an der Bleidioxydanode, ohne Diaphragma.

Fr. Fichter und *Robert Stocker*[3]) haben zuerst darauf hingewiesen, dass die elektrochemische Oxydation des Toluols nicht nur, wie man auf Grund der Arbeiten von *H. D. Law* und *F. M. Perkin* — die bei Gegenwart von Aceton oxydierten[4]) — glauben könnte, Benzaldehyd liefert, sondern dass ein erheblicher Angriff im Kern stattfindet unter Bildung von Phenolen und Chinonen. Wir haben nun geprüft, ob unsere Emulsionsmethode mit Nekal B.X. diese Verhältnisse ändert. Doch ist dies nicht der Fall, auch nicht bei Anwendung eines Diaphragmas. Wir fanden als Produkte Benzaldehyd (0,08%); Benzoesäure (0,4%), die *F.* und *St.* nicht gefasst haben; das von *F.* und *St.* vermutete p-Kresol (0,9%), Smp. 36°, charakterisiert als p-Tolyl-4-nitrobenzyl-äther $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ nach *P. Frische*[5]) und *E. E. Reid*[6]), Smp. 88°; Toluchinon (1,8%), Smp. 68°. Alle Ausbeuten sind gegenüber den von *F.* und *St.* erzielten gesteigert, aber der Kernangriff ist immer noch die Hauptreaktion.

6. Zusammenfassung.

I. Die elektrochemische Oxydation von Mesitylen in verdünnter Schwefelsäure wird durch Anwendung von Netzmitteln wie Nekal B. X. mit besserer Ausbeute durchgeführt, und dabei entstehen, ausser Mesitylen-aldehyd, noch folgende Körper: Mesitylensäure, o-Oxymesitylensäure, Uvitinsäure, Mesitol, 2,6-Dimethyl-benzo-chinon, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd.

II. Durch Oxydationsversuche mit den nachgewiesenen Zwischenprodukten wird der Weg der Reaktion in der Seitenkette und im Kern verfolgt und der völlige Abbau in die Endprodukte aufgeklärt.

III. Die beste Ausbeute an Mesitylen-aldehyd, 13% vom Gewicht des angegriffenen Mesitylens, lässt sich an einer Bleidioxydanode unter Verwendung eines Diaphragmas und des Netzmittels erzielen.

---

[1]) Tr. Am. Electrochem. Soc. **47,** 101 (1925).
[2]) A. **141,** 144 (1867). [3]) B. **47,** 2016 (1914).
[4]) Vgl. Vorschrift in *F. M. Perkin,* Practical Methods of Electrochemistry (1905) S. 279. [5]) A. **224,** 144 (1884). [6]) Am. Soc. **39,** 307 (1917).

IV. Die beste Ausbeute an Mesitylensäure, 6,6% vom Gewicht des angegriffenen Mesitylens, lässt sich an der Platinanode unter Verwendung eines Gemisches von 20-proz. Salpetersäure und Eisessig erzielen, wobei aber chemische Einflüsse mitspielen dürften.

V. Die elektrochemische Oxydation von Toluol in verdünnter Schwefelsäure an der Bleidioxydanode verläuft auch unter Anwendung eines Netzmittels hauptsächlich im Kern. Dabei wird das als Zwischenprodukt bisher nur vermutete p-Kresol in Substanz gefasst und durch ein Derivat charakterisiert.

VI. Die Ausbeuten an interessanten Oxydationsprodukten sind bei allen diesen Versuchen gering, da der Abbau und die Bildung schwer entwirrbarer harzartiger Gemische den Hauptanteil der Stromarbeit beanspruchen. Die Versuche sind aber nicht im Hinblick auf präparative Erfolge angestellt worden, sondern zur Aufklärung des Verlaufs der Oxydation durch den so überaus wirksamen anodischen Sauerstoff.

Curriculum vitae.

Am 28. Dezember 1909 wurde ich, *Oskar Müller*, deutscher Staatsangehöriger, als Sohn des Karl Müller, Hauptlehrer, und dessen Gattin Karolina, geb. Egle, in St. Peter (Baden) geboren.

Nach Absolvierung der Volksschule, teils in Oberwinden (Baden), teils in Hugstetten (Baden) besuchte ich das Bertold-Gymnasium in Freiburg i. B. und erwarb mir an der letztgenannten Anstalt im Frühjahr 1929 das Reifezeugnis.

Meine Studien begann ich im Sommersemester 1929 in Basel zuerst an der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und trat nach Ablegung des Vorexamens in Anorganischer und Analytischer Chemie im Dezember 1931 in die Anstalt für Organische Chemie ein. Dort war ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und bestand im Herbst 1933 das Vorexamen in Organischer Chemie.

Mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter entstand, war ich von Oktober 1933 bis Januar 1935 beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, R. Dörr, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, E. Salin, G. Senn, K. Spiro, M. Wehrli, L. Zehnder.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Insbesondere gedenke ich hier meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, und spreche ihm für seine vielen, wertvollen Anregungen und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.